

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-191745

(43)Date of publication of application : 10.07.1992

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

(21)Application number : 02-320903

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1990

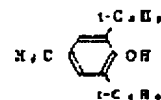
(72)Inventor : BANDO KOJI  
ASHITANI SEIJI  
HOZUMI MASAHIKO  
MURASE MASANORI  
OKANO SADAOK  
SUZUKI TAKAHIRO

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent decomposition of an electric charge transferring substance due to peroxide of a solvent by using a coating solution obtained by adding the electric charge transferring substance and binding resin to a ring-ethers solvent preliminarily containing antioxidant.

CONSTITUTION: The sensitive body is provided with a layer made of a coating solution obtained by adding at least an electric charge transferring substance and binding resin to a ring-ethers solvent (B) preliminarily containing 400ppm to 2 per cent antioxidant (A) by weight. In this case, it is preferable that for the antioxidant A, at least either of hindered phenolic antioxidant (example: a compound given by the formula) and hindered amine-antioxidant is used, and for the solvent B, tetrahydrofuran can be used. Further, after a charge generating layer is formed on the supporting body through an under coating layer, a charge conveying layer containing the above coating solution can be laminated on the charge generating layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-191745

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 03 G 5/05

識別記号 庁内整理番号  
1 0 4 B 8305-2H

⑭ 公開 平成4年(1992)7月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-320903

⑰ 出 願 平2(1990)11月27日

⑱ 発 明 者 坂 東 浩 二 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑲ 発 明 者 芦 谷 誠 次 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑳ 発 明 者 穂 積 正 彦 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

㉑ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号  
社

㉒ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛  
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

電子写真感光体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に単層構造または積層構造の感光性機能層を具備する電子写真感光体において、該感光性機能層が、少なくとも電荷移動性物質と結着樹脂とを、予め酸化防止剤を400ppm～2重量%含有する環状エーテル系溶剤に添加することにより作製された塗布液を用いて形成された層よりなるか、又は該層を有することを特徴とする電子写真感光体。

(2) 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系酸化防止剤の少なくとも一方よりなり、該酸化防止剤の含有量が400ppm以上で2重量%以下の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電子写真感光体。

(3) 支持体上に感光性機能層を形成して電子写真感光体を製造する方法において、少なくとも電荷移動性物質と結着樹脂とを、予め酸化防止剤を400ppm～2重量%含有する環状エーテル系溶剤に添加することによって作製された塗布液を用い、浸漬塗布法によって支持体または支持体上に形成された他の被覆層の上に塗布することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、浸漬塗布法によって形成された感光性機能層を有する電子写真感光体及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

被塗布体を塗布液に浸漬させ、次いで被塗布体を塗布液から引き上げることにより、被塗布体上に塗布液を塗布する浸漬塗布方法は、従来よりよく知られており、電子写真感光体の製造においても広く実用化されている。その場合、塗膜の膜厚

は塗布液の粘度と引上げ速度によって決まるので、温度及び引上げ速度が高いほど膜厚は厚くなるということが知られている。

ところが、引上げ速度が早い場合には、塗膜が乾燥して固定化するまでに、だれが生じて、被塗布体の上部の膜厚は薄く、下部の膜厚は厚くなるという現象が生じる。特に、塗布液の濃度が低くて粘度が高いような場合には、溶剤の量が多いのでだれ現象が非常に発生しやすい。

また、だれ現象を改善するものとして、例えば、特開昭62-187354号公報及び特開平1-124857号公報には、感光層を形成する塗布液の溶媒として環状エーテル系溶剤を使用することが開示されている。しかしながら、それ等の場合には、次のような欠点がある。すなわち、環状エーテル系溶剤は、空気または酸素に触れると酸化して過酸化物を生成するため、生成した過酸化物が電荷輸送性物質を分解し、電子写真特性、特に残留電位の増加や、長期サイクル安定性に悪影響を及ぼす。また、過酸化物は濃縮されると、爆発を起こす危険もある。

系酸化防止剤の少なくとも一方を使用し、そしてそれ等該酸化防止剤の含有量が400ppm以上、かつ2重量%以下の範囲にあることが好ましい。

本発明の上記電子写真感光体は、少なくとも電荷移動性物質と結着樹脂とを、予め酸化防止剤を400ppm～2重量%含有する環状エーテル系溶剤に添加することによって作製された塗布液を用い、浸漬塗布法によって支持体または支持体上に形成された他の被覆層の上に塗布することによって製造される。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の電子写真感光体において、支持体上に形成される感光性機能層は、単一の感光層よりなっているよりもよいが、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構成を有するものが好ましい。支持体上の電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は、いずれが先であってもよい。以下、感光性機能層が電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された場合について主として説明する。

電荷輸送層は、電荷移動性物質と、結着樹脂を

本発明は、上記した従来の技術における欠点を改良することを目的としてなされたものである。

したがって、本発明の目的は、低残留電位、長期サイクル安定性の優れた電子写真感光体を提供することにある。また、酸化防止剤を含有させた環状エーテル系溶剤を使用することにより、上記だれ現象の改善効果を維持しつつ、電荷輸送性物質の分解を防ぎ、安全に電子写真感光体を製造する方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の電子写真感光体は、支持体上に単層構造または積層構造の感光性機能層を具備するものであり、そして、その感光性機能層が、少なくとも電荷移動性物質と結着樹脂とを、予め酸化防止剤を400ppm～2重量%含有する環状エーテル系溶剤に添加することにより作製された塗布液を用いて形成された層であるか、または、該層を有することを特徴とする。

本発明において、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン

含有する塗布液を塗布することによって形成されるが、本発明においては、その塗布液における溶剤として、予め酸化防止剤を400ppm～2重量%含有する環状エーテル系溶剤が使用される。

環状エーテル系溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、フルフラール、ジメチルフラン、ジメチルジオキサン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテルが使用される。また、これ等の環状エーテルは、例えば特開昭62-187354号公報に記載のように、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、1,1,1-トリクロルエタン等の塩素化炭化水素溶剤と混合して使用することができ。例えば、モノクロルベンゼンと環状エーテルとの混合溶剤の場合、両者の重量比が80:20ないし30:70の範囲が好ましい。

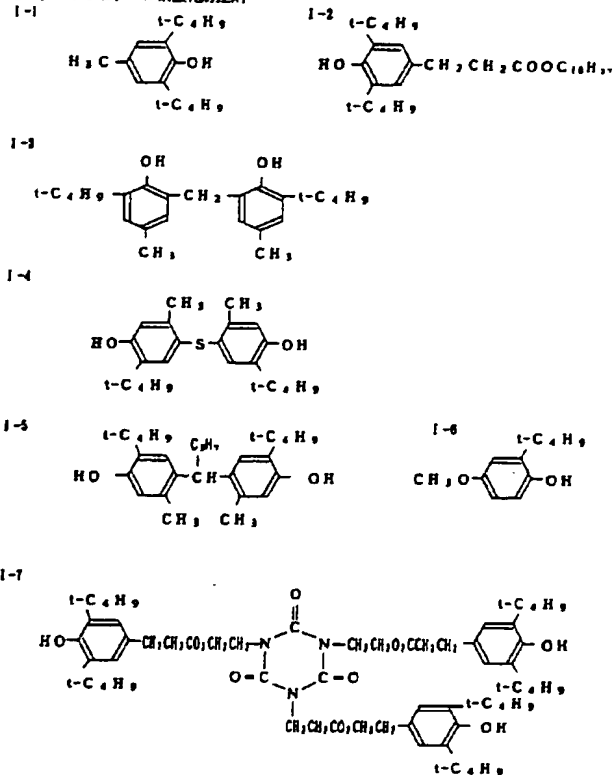
また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤及びヒンダードアミン系酸化防止剤の少なくとも一方が使用される。

なお、本発明において使用するヒンダードフェ

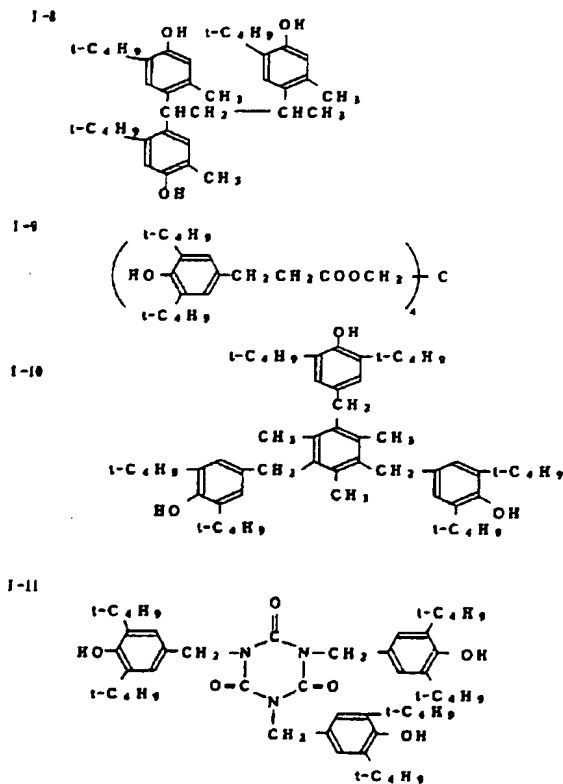
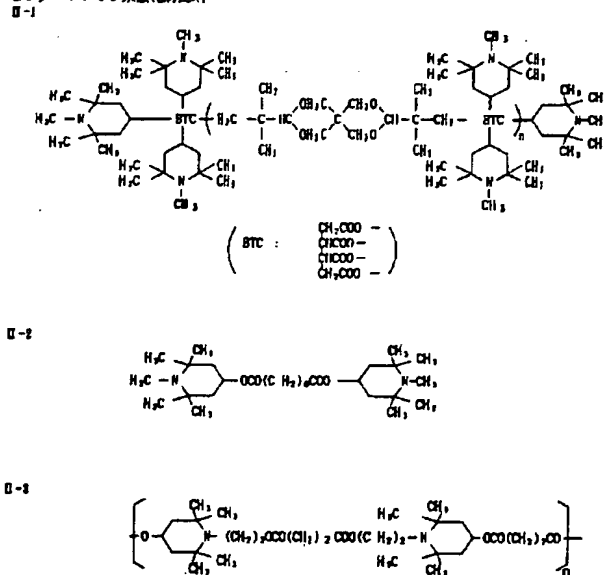
ノール系酸化防止剤とは、フェノール性水酸基またはアルコキシ基のオルトの位置に嵩高の原子団が存在するものであり、またヒンダードアミン系酸化防止剤とは、アミノ基の窒素原子近傍に嵩高の原子団が存在することによって特徴づけられ、芳香族アミン系酸化防止剤及び脂肪族アミン系酸化防止剤がこの範疇に包含される。嵩高の原子団としては、一般には分枝状アルキル基が好適なものとしてあげられる。以下に、本発明において使用されるヒンダードフェノール系酸化防止剤及びヒンダードアミン系酸化防止剤の具体例を示すが、本発明は、これ等のもののみに限定されるものではない。

以下余白

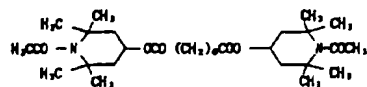
ヒンダードフェノール系酸化防止剤



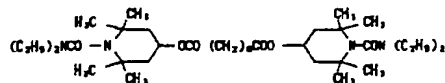
ヒンダードアミン系酸化防止剤



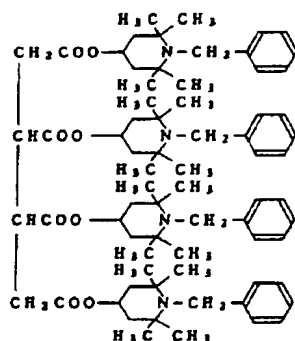
II-4



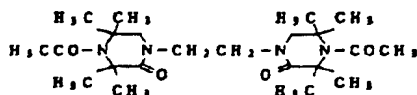
II-5



II-6



II-7



また、結着樹脂としては、公知のものが使用でき、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリスルホン、ポリメタクリル酸エステル、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体等があげられる。

電荷輸送層は、上記電荷移動性物質と結着樹脂とを、上記した酸化防止剤を所定量含有する環状エーテル系溶剤中に添加し、溶解させることによって塗布液を調製した後、浸漬塗布法によって塗布することに形成される。電荷移動性物質と結着樹脂との配合比は、通常5 : 1 ~ 1 : 5 の範囲で設定される。また、電荷輸送層の膜厚は、通常5 ~ 50nm程度に設定される。

一方、電荷発生層は、電荷発生物質を必要に応じて結着樹脂中に分散させて形成される。

電荷発生物質としては、例えば、セレン及びセレン合金、CdS、CdSe、CdSSe、ZnO及びZnS等の無機光電体、金属または無金属フタロシアニン顔料、金属または無金属ナフタロシアニン、ピ

本発明において、上記酸化防止剤は、予め環状エーテル系溶剤に400ppm以上、2重量%以下の範囲の量含有させておくことが必要である。酸化防止剤の含有量が400ppmよりも低い場合には、酸化防止能力が低く、浸漬塗布法によって塗布液を長期にわたって使用する場合に、過酸化物の生成が生じるので好ましくない。また、2重量%よりも多い場合には、過酸化物の生成はなくなるが、電子写真特性に悪影響を及ぼすようになり、特に残留電位が上昇し、長期サイクル安定性にも悪影響を及ぼすようになる。

電荷移動性物質としては、可視光に対して透明であり、かつ電荷輸送能力を有するものであれば特に制限されるものではなく、具体的には、イミダゾール、ピラゾリン、チアゾール、オキサジアゾール、オキサゾール、ヒドラゾン、ケタジン、アジン、カルバゾール、ポリビニルカルバゾール等及びそれ等の誘導体、トリフェニルアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体等があげられる。

スアゾ顔料、トリスアゾ顔料等のアゾ系顔料、スクエアリウム化合物、アズレニウム化合物、ペリレン系顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、多環キノロン顔料、シアニン色素、キサンテン染料、ポリ-N-ビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノン等からなる電荷移動錯体、ビリリウム塩染料とポリカーボネート樹脂からなる共晶錯体等があげられる。

結着樹脂としては、公知のもの、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体または共重合体、酢酸ビニル重合体または共重合体、セルロースエステルまたはエーテル、ポリブタジエン、ポリウレタン、エポキシ樹脂等があげられる。

電荷発生層は、上記結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、上記電荷発生材料を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体の上に塗布することによって形成することができる。その場合、使用する電荷発生材料と結着樹脂との配合比は、

40:1~1:10、好ましくは10:1~1:4である。使用する溶剤としては、支持体上に設けられた下引き層或いは電荷輸送層を溶解しないものから選択するのが好ましい。

塗布液の塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を用いることができる。また、乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、30~200℃の温度で5分~2時間の範囲で静止又は送風下で行うことができる。また、電荷発生層の膜厚は、通常、0.05~5μm程度になるように塗布される。

本発明において、感光性機能層が単層構造である場合には、上記電荷発生材料及び電荷移動性物質を、上記酸化防止剤を含有する環状エーテル系溶剤に添加し、得られた塗布液を支持体上に塗布することによって形成することができる。

ニウムテトラアセチルアセトネート(ZC150、松本交商社製)40重量部とγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM503、信越化学製)20重量部、メチルアルコール400重量部、n-ブチルアルコール100重量部、n-アミルアルコール200重量部からなる塗布液を、浸漬塗布法によって塗布し、130℃で10分間乾燥させ、膜厚0.2μmの下引き層を形成した。

次に、粒状三方晶系セレン87重量部と、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(商品名:ソリューシオン・ビニル・VNCIIユニオン・カーバイド社製)13重量部を、酢酸n-ブチル200重量部に溶解した溶液とを、アトライターで24時間分散処理した。次いで、得られた分散液30重量部に対して、酢酸n-ブチル57重量部を加えて希釈し、浸漬塗布液を得た。

この浸漬塗布液を用い、アルミニウム製円筒状の下引き層の上に浸漬塗布し、100℃において5分間加熱乾燥し、膜厚約0.1μmの電荷発生層を積層した。

本発明の電子写真感光体において、支持体と感光性機能層との間には、接着性及び電荷注入性の改善のために下引き層を設けてもよい。下引き層を構成する成分としては、例えば、ポリバラキシレン、カゼイン、ポリビニルアルコール、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、メラミン樹脂、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等)、ポリウレタン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド等の有機ジルコニウム化合物、シランカップリング剤等が用いられる。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例によって説明する。

#### 実施例1

84φmm×380mmのサイズのアルミニウム製円筒の表面に、下引き層形成用塗布液として、ジルコ

次に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン10重量部、ポリカーボネート2樹脂10重量部をヒンダードフェノール系酸化防止剤として、ブチルヒドロキシトルエン(例示化合物1-1)が500ppm混入してあるテトラヒドロフラン40重量部とモノクロルベンゼン40重量部との混合溶剤に溶解し、電荷輸送層形成用と塗布液を調製した。この塗布液を、前記電荷発生層の上に塗布し、100℃で80分間熱風乾燥して、膜厚25μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体(試料No.1)を作製した。

#### 実施例2~13、比較例1~4

実施例1と同様にして、アルミニウム製円筒上に下引き層と電荷発生層を形成し、次いで、第1表に示すヒンダードフェノール系酸化防止剤及びヒンダードアミン系酸化防止剤の一つを用い、第1表に示す組成の溶剤を使用する以外は、実施例1と同様にして電荷輸送層を形成し、電子写真感光体(No.2~17)を作成した。

第 1 表

試料No.	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成				電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成
		モノクロルベンゼンの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)
実施例2	No. 2	40	40	40	40	40	40	40	400
実施例3	No. 3	40	40	40	40	40	40	40	1000
実施例4	No. 4	40	40	40	40	40	40	40	10000(部)
実施例5	No. 5	30	50	50	50	50	50	50	20000(部)
実施例6	No. 6	40	40	40	40	40	40	40	2500
実施例7	No. 7	40	40	40	40	40	40	40	2500
実施例8	No. 8	40	40	40	40	40	40	40	2500
実施例9	No. 9	40	40	40	40	40	40	40	2500
実施例10	No. 10	40	40	40	40	40	40	40	2500
比較例1	No. 11	40	40	40	40	40	40	40	0
比較例2	No. 12	40	40	40	40	40	40	40	200
実施例11	No. 13	40	40	40	40	40	40	40	1000
実施例12	No. 14	40	40	40	40	40	40	40	3000
実施例13	No. 15	40	40	40	40	40	40	40	2500
比較例3	No. 16	64	64	16	16	16	16	16	0
比較例4	No. 17	40	40	40	40	40	40	40	50000(部)

実施例14～16、比較例5

実施例1と同様にして、アルミニウム製円筒上に下引き層と電荷発生層を形成し、次いで、第2表に示すヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系酸化防止剤の2種類の酸化防止剤を用い、第2表に示す環状エーテルとモノクロルベンゼンとの1:1の組成比を有する溶剤を使用する以外は、実施例1と同様にして電荷輸送層を形成し、電子写真感光体 (No.18～21) を作成した。

以下余白

第 2 表

試料No.	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成				電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成	電荷輸送層形成用塗布液の成分組成
		モノクロルベンゼンの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	モノクロルベンゼンの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)	塩化エーテルの組成(部)
実施例14	No. 18	40	40	40	40	40	40	40	400
実施例15	No. 19	40	40	40	40	40	40	40	1000
実施例16	No. 20	40	40	40	40	40	40	40	10000(部)
比較例5	No. 21	40	40	40	40	40	40	40	0

上記のようにして作製された電子写真感光体を、複写機 (PX5030改造機、富士ゼロックス製) に装着し、暗部電位  $V_D$  が -800V になるように帯電器及び高圧電源を調整し、また、明部電位  $V_L$  が -150V になるように光源光量を調整した。まず、初期の暗部電位  $V_{D1}$  と明部電位  $V_{L1}$ 、及び残留電位  $V_{R1}$  を測定し、その後100,000枚コピーの耐久試験を行い、暗部電位  $V_{D2}$  と明部電位  $V_{L2}$ 、及び残留電位  $V_{R2}$  を測定した。暗部電位、明部電位及び残留電位のそれぞれについて、それ等の変化量  $\Delta V_D = V_{D2} - V_{D1}$ 、 $\Delta V_L = V_{L2} - V_{L1}$ 、 $\Delta V_R = V_{R2} - V_{R1}$  を求め、 $\Delta V_D$ 、 $\Delta V_L$ 、 $\Delta V_R$  によって電子写真感光体を評価した。その結果を第3表に示す。

以下余白

第3表

	試料No.	$\Delta V D$	$\Delta V L$	$\Delta V R$
実施例1	No. 1	-5	-70	-2
実施例2	No. 2	-8	-83	-10
実施例3	No. 3	-8	-89	-8
実施例4	No. 4	3	-95	-10
実施例5	No. 5	-5	-72	-5
実施例6	No. 6	5	-89	-4
実施例7	No. 7	10	-82	-5
実施例8	No. 8	3	-82	-6
実施例9	No. 9	-10	-85	-7
実施例10	No. 10	-5	-74	-5
実施例11	No. 13	-8	-95	-10
実施例12	No. 14	-10	-90	-9
実施例13	No. 15	-11	-88	-4
実施例14	No. 18	-7	-82	-5
実施例15	No. 19	-8	-71	-3
実施例16	No. 20	-9	-78	-3
比較例1	No. 11	-20	-238	-87
比較例2	No. 12	-15	-174	-28
比較例3	No. 16	-15	-166	-33
比較例4	No. 17	-10	-155	-35
比較例5	No. 21	-13	-144	-25

## (発明の効果)

本発明は、上記のように、予め所定量の酸化防止剤を含有する環状エーテル系溶剤を使用して作製された塗布液を用いて感光性機能層を形成するから、塗布液のだれ現象の発生が抑制されると共に、塗布に際して電荷輸送性物質の分解を防ぎ、安全に電子写真感光体を作製することができる。したがってまた、作製された電子写真感光体は、低残留電位で、長期サイクル安定性に優れたものである。

出願人 富士ゼロックス株式会社

代理人 弁理士 渡部 剛

## 第1頁の続き

⑦発明者 村 瀬 正 典 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑧発明者 岡 野 貞 夫 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内

⑨発明者 鈴 木 賢 弘 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内